Ueber die

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure

auf

Nitroanthrachinone.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0101

Ueber die

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure

auf

Nitroanthrachinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

ISAAC LIFSCHÜTZ

AUS DAVIDGORODOK IN RUSSLAND.

Berlin.

Selbstverlag des Verfassers.

1885.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Herrn Siegfried und Frau Bertha Lessing

in

vorzüglichster Hochachtung und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die Farbstoffbildung, welche bei der Behandlung von Nitroanthrachinonen mit concentrirter Schwefelsäure eintritt, ist schon vor vielen Jahren beobachtet worden. Wir finden sie zuerst erwähnt von Liebermann[1]) gelegentlich seiner Untersuchung über den von Roussin durch Einwirkung von Zink und concentrirter Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin erhaltenen Farbstoff. Gemeinschaftlich mit Graebe erhielt derselbe beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure mit Anthrachinon einen rothen Farbstoff, wobei sich zunächst Isobinitroanthrachinon (Fritsche's Isobinitrooxyphoten) bildete, welches beim stärkeren Erhitzen mit Schwefelsäure den Farbstoff lieferte.

Einige Zeit darauf unterzogen Böttger und Petersen[2]) diese Reaction einem näheren Studium. Das sogen. α-Binitroanthrachinon erhielten sie durch Einwirkung von 16 Theilen eines Gemisches (gleicher Volumtheile) concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf 1 Theil Anthrachinon in der Siedehitze. Inwiefern das so erhaltene Binitroanthrachinon frei von den übrigen möglichen Isomeren resp. von kleineren Beimengungen Mononitroanthrachinons war, ist jedoch von den genannten Chemikern nicht weiter angegeben. Dieses Binitro-

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 1870, S. 905.

[2]) Liebig's Ann. Bd. 160, S. 155.

anthrachinon behandelten sie mit 16 bis 18 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 200° C. Nach Beendung der Reaktion erhielten sie bei der Verdünnung der Reaktionsmasse mit vielem Wasser einen dunkelbraunrothen, flockigen Niederschlag, aus dem sie durch mehrmaliges Auflösen in Kalilauge (oder Ammon) und Fällen mit Mineralsäure einen in Alkohol mit prachtvoll rothvioletter Farbe leicht löslichen Farbstoff erhielten. Bei diesem Reinigungsverfahren blieb „eine gewisse Menge schwarzer „Materie, und auch etwas in verdünnten Alkalien schwer „löslichen Farbstoffs, der in concentrirten Alkalien sich „mit noch mehr blauer Farbe löst, zurück," welche aber gen. Chemiker weiter nicht untersucht haben. Für den auf angeführte Weise isolirten Farbstoff fanden sie in folgenden zahlreichen Analysen Zahlen, aus denen sie die Formel $C_{14} H_8 N_2 O_4$ ableiteten:

Berechnet:		Gefunden:						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C	62,68	62,50	62,61	61,17	-	-	-	pr. C.
H	3,00	3,65	3,59	3,10	-	-	-	
N	10,44	-	-	-	11,16	10,65	9,53	
O	23,88	-	-	-	-	-	-	

Spaltungsversuche — behufs Ermittelung der näheren Constitution dieses Körpers angestellt, — führten zu keinem besonderen Resultate. Aus einem mit salpetriger Säure erhaltenen Zersetzungsprodukte dieses Farbstoffs erhielt Petersen jedoch Alizarin[1]) und nahm deshalb als wahrscheinlichste Constitution des Farbstoffs die eines Diimidodihydroxylanthrachinon an.

In neuerer Zeit nahmen Liebermann und Hagen[2]) die Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder auf, da die angeführten Untersuchungen von Böttger und

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. IV, S. 301.
[2]) Ebendas. XV, S. 1801.

Petersen für diese complicirte Reaktion, die zu viel mannigfaltigeren Produkten führt als dieselben annahmen, nicht erschöpfend und sicher genug erschienen. Das Binitroanthrachinon stellten sie dar, indem sie 1 Theil Anthrachinon mit 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Salpetersäure von specifisch. Gew. 1,22 zwei bis drei Stunden auf 150° C. erhitzten und durch Fällen mit Wasser, Filtriren und Waschen das Reaktionsprodukt vom Nitrirungsgemische befreiten. Auch Liebermann und Hagen untersuchten nur einen Theil des bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das von ihnen dargestellte Binitroanthrachinon entstehenden Reaktionsprodukts, sie schlugen aber bei der Reinigung des von ihnen untersuchten Farbstoffs einen anderen Weg ein, da die Art der Reinigung, wie sie Böttger und Petersen angewendet haben, ihnen als ungenügend erschien, weil der in Alkali lösliche Bestandtheil sich z. B. bei der Behandlung mit Barytwasser als ein Gemenge mehrerer Verbindungen erweist. Die aus der alkalischen Lösung des Reaktionsprodukts durch Mineralsäure gefällte Substanz kochten sie mit Barytwasser aus, wobei ein bedeutender Theil ungelöst zurückblieb. Die Barytlösung scheidet auf Säurezusatz eine Substanz ab, die mit kaltem Barytwasser digerirt wurde. Hierbei löste sich nur ein Theil des Farbstoffs auf, ein anderer blieb als Barytsalz in der Kälte ungelöst. Der in kaltem Barytwasser lösliche Bestandtheil des Reaktionsprodukts wurde mit Säure gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und näher untersucht.

Bei den Analysen ergab dieser Farbstoff Zahlen aus denen die genannten Verfasser die Formel $C_{28}H_{18}N_2O_7$ ableiteten.

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
C 68,01	67,18	67,08 pr. C.
H 3,65	3,92	4,40
N 5,67	5,96	6,51

Das Aeussere der krystallisirten Substanz sowie ihr chemisches und physikalisches Verhalten führte die Verfasser zu der Vermuthung, dass hier eine dem Alizarinamid und anderen Amidoanthrachinonen analoge Verbindung vorliege. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde auch durch verschiedene Spaltungsreaktionen, welche mit demselben Erfolge verliefen, mit dem sie von Liebermann am Alizarinamid angewendet worden sind, bestätigt. Ein direkter Beweis für die Anwesenheit von Amidogruppen in ihrer Verbindung wurde von den Verfassern dadurch geführt, dass durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung der Stickstoff sich aus der Verbindung eliminiren liess. Das dabei resultirende stickstofffreie Zersetzungsprodukt zerlegten sie durch Barytwasser in zwei Verbindungen, von denen die eine mit dem Erythrooxyanthrachinon und die andere mit dem Purpuroxanthin vollständig identisch waren, und gelangten dadurch zur Kenntniss des weiteren Baues ihrer Verbindung.

Hiernach wäre der von Liebermann und Hagen aus Binitroanthrachinon durch concentrirte Schwefelsäure erhaltene Farbstoff als ein Amidoderivat des Erythrooxyanthrachinons ($C_{14} H_7 O_2 (OH)$) und des Purpuroxanthins ($C_{14} H_6 O_2 (OH)_2$) anzusehen. Diese Anschauung lässt sich auch mit der von den Verfassern gefundenen Bruttoformel sehr gut vereinigen:

$$C_{14} H_6 O_2 (OH) NH_2 + C_{14} H_5 O_2 (OH)_2 NH_2 = C_{28} H_{18} N_2 O_7.$$

Sie liessen es indessen unentschieden, ob dieser Farbstoff als eine atomistische Verbindung zweier Mole-

küle eines Anthrachinonderivats, oder als eine molekulare Mischung der beiden genannten Amidooxyanthrachinone aufzufassen sei.

Was nun den Mechanismus der bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon stattfindenden Reaktion betrifft, so gelangten die Verfasser durch die obengenannten Thatsachen zu folgender Erklärung. Nach ihnen besteht die Umwandlung der Nitroanthrachinone unter dem Einfluss der heissen Schwefelsäure darin, dass durch die in diesem Falle oxydirend wirkende Schwefelsäure Wasserstoffatome des Anthracenkerns in Hydroxyle übergeführt, die Nitrogruppen aber durch die Wirkung der nascirenden schwefligen Säure in Amidogruppen verwandelt und dann theilweise durch Hydroxyle ersetzt werden.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung[1]), welche sich auch auf die Nitrirung des Anthrachinons erstrecken musste, hat sich nun gezeigt, dass in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon bei weitem schwerer, als bisher angenommen wurde, in Binitroanthrachinon übergeht, und von schwächerer Salpetersäure sogar grossentheils in Mononitroanthrachinon verwandelt wird. Letzteres ist z. B. der Fall, wenn Anthrachinon in Salpeterschwefelsäure (in dem von Liebermann und Hagen angewendeten Verhältnisse) etwa 1 Stunde auf 100° C. erwärmt wird. Auch unter den von genannten Chemikern bei der Darstellung ihres Rohmaterials eingehaltenen Bedingungen enthält das Produkt neben dem Binitroanthrachinon noch recht beträchtliche Mengen von Mononitroanthrachinon. Es war daher nicht ausgeschlossen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure aus diesem Material erhaltenen Farbstoffe zum Theil vom Mononitroanthrachinon abstammen, worin vielleicht der eigent-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, S. 54.

liche Grund der Zusammensetzungsdifferenzen zwischen dem von Böttger und Petersen und dem von Liebermann und Hagen untersuchten Farbstoffen liegen könnte. Um letzteres genauer feststellen zu können, veranlasste mich Herr Professor Liebermann zu einer Untersuchung in dieser Richtung[1]). Das Binitroanthrachinon wurde hierbei genau nach den oben angedeuteten Vorschriften von Böttger und Petersen dargestellt. Obwohl hierbei in der That Binitroanthrachinon entsteht (Liebermann hatte letzteres seiner Zeit in fast gleicher Weise dargestellt)[2]), so war doch auch dieses Product keineswegs einheitlich, da auch hier, wie bei den Untersuchungen von Römer[3]), mehrere, sehr schwer trennbare Verbindungen nebeneinander zu entstehen scheinen. Ohne diese vorläufig weiter zu trennen, — da dies auch von Böttger und Petersen nicht geschah — wurde das so erhaltene Binitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt war nicht einheitlich, ein Theil blieb beim Auskochen mit Barytwasser ungelöst zurück, ein Theil war nur in heissem Barytwasser, ein anderer schon in kaltem Wasser löslich. Der in kaltem Barytwasser lösliche Farbstoff wurde mit Salzsäure gefällt und 3—4 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse dieses Körpers ergab:

	I.	II.
C	62,79	63,22 pr.C.
H	4,45	4,40 -
N	8,81	- -

Diese Zahlen kommen allerdings denjenigen von Böttger und Petersen viel näher, als dies bei den von Liebermann und Hagen für ihre Verbindung gefundenen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, S. 54.
[2]) Ebendaselbst IV, S. 230.
[3]) Ebendaselbst XVI, S. 363.

der Fall ist. Allein zu einer unzweifelhaft reinen und einheitlichen Verbindung, aus der sich die Formel mit Sicherheit ableiten liesse, bin ich nicht gekommen. Dies wurde erst dann ermöglicht, als ich von einem vollkommen einheitlichen Binitroanthrachinon auszugehen im Stande war.

Bei dieser Gelegenheit war es von Interesse, nicht allein sämmtliche bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Binitroanthrachinon entstehende Produkte einem genaueren Studium zu unterziehen, sondern auch die analoge Reaktion an andern Nitroderivaten dieser Reihe zu untersuchen. Dies erschien um so wünschenswerther, als Claus und Engelsing[1]) schon vor der neueren Untersuchung von Liebermann und Hagen eine von ihnen gewonnene Nitroanthrachinonsulfosäure der Einwirkung von heisser concentrirter Schwefelsäure unterworfen, und dabei den oben erwähnten analoge Farbstoffe erhalten hatten. Diese hatten die genannten Chemiker zuerst als Nitrodioxyderivate angesprochen, nach den Veröffentlichungen von Liebermann aber einer nochmaligen analytischen Untersuchung unterworfen, und sie nun in Uebereinstimmung mit der schon von Liebermann geäusserten Vermuthung als Amidodioxyanthrachinonderivate bestätigt.

Meine eigenen Untersuchungen bezogen sich auf die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das sogenannte 1,IV-Diorthonitroanthrachinon, andererseits auf Nitroanthrachinonsulfosäure. Bezüglich der ersteren Reaktion hat sich ergeben, dass sie eine ganze Reihe von Produkten liefert, welche sich entsprechend den von Liebermann gegebenen Erklärungen bilden. Auch in ihnen können die Amidogruppen nachgewiesen und eliminirt und dadurch die einzelnen Verbindungen zu Oxy-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XV, S. 1521.

anthrachinonen abgebaut werden. Auch hier zeigte es sich, dass allen diesen stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten eine Formel mit 28 Kohlenstoffatomen zukommt, dass also ihr Molekül zwei Anthracenkerne enthält. Ferner ist es durch den grösseren Stickstoffgehalt meiner Verbindungen wahrscheinlich geworden, dass die von Liebermann und Hagen untersuchte Verbindung von der Bruttoformel $C_{28}H_{18}N_2O_7$ vom Mononitroanthrachinon abstammt.

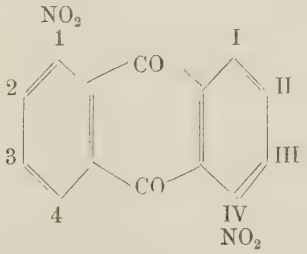
Experimenteller Theil.

A.

I. Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf 1,IV-Diorthonitroanthrachinon.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir dargestellten Verbindungen übergehe, mögen einige Bemerkungen über das Ausgangsmaterial vorangeschickt werden.

Bei seinen Untersuchungen über die Nitrirung des Anthrachinons fand Herr Dr. Römer[1]) ein Dinitroanthrachinon, das unter anderen Nitroprodukten bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in grossen Mengen entsteht, und das weder mit Fritsche's β-Binitroanthrachinon (dem Reactiv), noch mit dem α-Binitroanthrachinon von Böttger und Petersen (eigentlich Fritsche's Isobinitrooxyphoten) identisch ist. Er nahm für diesen Körper folgende Constitution an:



die er dadurch bewies, dass er von dieser Verbindung ausgehend, durch Reduction zur entsprechenden Amido-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, S. 363.

verbindung und durch Behandlung der letzteren mit Kaliumnitrit und Kochen mit Wasser mit theoretischer Ausbeute zum Anthrarufin gelangte[1]). Aus diesem Grunde bezeichnete Römer die neue Dinitroverbindung 1,IV-Diorthonitroanthrachinon. Da dieser Körper in vollkommener Reinheit und in grösseren Quantitäten zu erhalten ist, so war es rathsam denselben als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen zu wählen. Seine Darstellung geschah nach Angaben von Römer, wobei sich folgendes Verfahren als zweckmässig ergab.

Je 20 g möglichst reinen Anthrachinons wurden in 150 g concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten unter häufigem Umrühren und gehöriger Kühlung mit 20 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,48, die mit 40—50 ccm concentrirter Schwefelsäure verdünnt wurde, in kleinen Portionen versetzt. In einigen Minuten erstarrt die dunkelbraune Lösung zu einem dicken, grünlich gelben, krystallinischen Brei. Diese Krystallmasse besteht nach den Untersuchungen von Römer der Hauptmenge nach aus Diorthonitroanthrachinon und kleineren Beimengungen anderer Nitroprodukte, die zum grossen Theil im Nitrirungsgemische gelöst bleiben. Um letztere von vornherein zu beseitigen und dadurch die umständliche Reinigung des Dinitroanthrachinons zu erleichtern, wurde die breiartige Masse auf einen Trichter mit Glaswolle geworfen und mit concentrirter Schwefelsäure so lange nachgewaschen, bis das abtropfende Filtrat auf Zusatz von Wasser nur noch eine unbedeutende Fällung zeigte. Die Krystallmasse wurde dann in viel Wasser geschüttet, filtrirt und gut ausgewaschen.

[1]) Dass die Hydroxylgruppen des Anthrarufins die entgegengesetzten Orthostellungen (1, IV) zu den Ketongruppen des Anthrachinons einnehmen, hat Herr Prof. Liebermann s. Zt. bewiesen. (S. Ber. d. d. chem. Gesellsch. XII, S. 1293.)

Das auf diese Weise aus 120 g Anthrachinon erhaltene tiefgelbe Pulver (ca. 160 g) enthält noch beträchtliche Mengen von Mononitroprodukten. Es wurde 10 bis 12 Mal mit je 2 Liter Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure 10 bis 15 Minuten am aufsteigenden Kühler in heftigem Sieden erhalten. Hierbei waren die ersten 4 Auskochungen stark rothgelb gefärbt und enthielten 25,5 g eines in Alkohol leichter löslichen Nitroprodukts, das nach dem Erkalten der Lösung zum Theil krystallinisch ausfiel. Die 5. bis 8. Auskochung löste mit tiefgelber Farbe 7,5 g des seiner Löslichkeit in Alkohol nach in der Mitte stehenden Orthonitroanthrachinons, während die letzten drei Auszüge nur noch 3 g gelöst enthielten, die zum grossen Theil schon aus Diorthonitroanthrachinon bestanden. Um zu constatiren, dass der nun bleibende Rückstand reines Dinitroanthrachinon ist, wurde derselbe noch einmal mit zwei Liter Alkohol längere Zeit gekocht und heiss filtrirt. Nach dem Abdestilliren des schwachgelben Filtrats hinterblieb nur ca. 0,1 g eines hellen, schwach grau-gelben Pulvers, welches mit der Hauptmenge identisch war und mit Zinnoxydulkali die für das Dinitroanthrachinon charakteristische blaue Lösung gab[1]).

Nach diesem Verfarhen erhielt ich aus 120 g Anthrachinon 92 g des reinen Dinitroanthrachinons.

Aus dem vorher Geschilderten ist es leicht ersichtlich, dass die Darstellung grösserer Mengen Materials auch auf diesem Wege sehr umständlich und zeitraubend ist. So wäre mir die Fortsetzung meiner Untersuchung über das aus einem der weiter unten zu beschreibenden Farbstoffe erhaltene, vermuthlich neue Dioxyanthrachinon, die mindestens 500 g Materials erforderte, gar

[1]) Bei Gegenwart von kleinen Mengen des Mononitroanthrachinons wird die Lösung zunächst grün.

nicht möglich gewesen, wenn nicht die Gefälligkeit des Herrn Dr. Bannow mir es erlaubt hätte, diese Extraction auf der Kahlbaum'schen Fabrik ausführen zu lassen. Zu diesem Zwecke wurde das aus 800 g reinen Anthrachinons auf obenbeschriebene Weise bereitete Rohprodukt von der genannten Fabrik 4—5 Mal mit je 25 kg Alkohol ausgekocht und lieferte hierbei 640 g eines sehr reinen Dinitroanthrachinons und 780 g der obengenannten Nebenprodukte.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Dr. Bannow für seine Freundlichkeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Behandlung des Dinitroanthrachinons geschah auf folgende Weise:

1 Theil (etwa 50 g) der Substanz wurde im geräumigen Kolben mit reiner, namentlich von salpetriger Säure freier, concentrirter Schwefelsäure übergossen und vorsichtig auf dem Drahtnetz erwärmt. Zwischen 180 und 190° C. löst sich das Gemisch unter mässiger Schwefligesäurcentwickelung zu einer tiefbraunen dicken Flüssigkeit. Die vollständige Umwandlung des Dinitroanthrachinons geht erst bei 200° C. vor sich. Die Reaktion muss vorsichtig eingeleitet und sorgfältig überwacht werden, da beim raschen Erhitzen die Temperatur plötzlich von 180° auf 230° steigt, was durchaus zu vermeiden ist. Man muss deshalb die Temperatur zwischen 180 und 190° C. solange zu erhalten suchen, bis das Schäumen des Gemisches sich zu beruhigen beginnt und die Flüssigkeit eine schmutzige, grünlichgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf lässt man die Temperatur bis auf 200° steigen und erhält sie an diesem Punkte, bis die Lösung keine Nebel mehr entwickelt und der Kolben vollständig durchsichtig wird. Nach dem Erkalten

lieferte die schön braunroth gewordene Lösung beim Verdünnen mit vielem Wasser[1]) einen dunkelbraunrothen, flockigen Niederschlag, der sich in Alkalien mit schöner tiefblauvioletter Farbe grösstentheils löst. Barytwasser löst von diesem Niederschlage eine nur unbedeutend kleine Menge.

Das Verhalten dieses Reaktionsprodukts gegen verdünnte Alkalien, Alkohol, Aether, Benzol, sowie seine ausgezeichneten optischen Eigenschaften in diesen Lösungsmitteln liessen es ausser Zweifel, dass auch in diesem Falle ein Gemenge von verschiedenen Substanzen vorliegt. Nach einer grossen Reihe von Versuchen ergab sich schliesslich, dass dieses Gemisch 4 Farbstoffe enthält, von denen zwei eine in kaltem Alkali lösliche Gruppe bilden, welche aus einem rothen (1a) und einem rothvioletten (1b) Farbstoff besteht, während die andere Gruppe zwei in kaltem Alkali unlösliche Farbstoffe, und zwar einen blauen (2a) und einen rothen (2b) enthält[2]).

Alle diese Farbstoffe lösen sich in Alkalien (Gruppe 2 nur beim Kochen) mit tiefblauvioletter bis schön blauer Farbe und fallen auf Zusatz von Mineralsäuren in rothbraunen Flocken wieder aus. Sie lösen sich alle leicht in kalter concentrirter Schwefelsäure und fallen beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Sie sublimiren unter theilweiser Zersetzung in rothen bis tiefblauen, dem Indigo ähnlichen Dämpfen, die sich zu nadelförmigen Krystallen condensiren. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geben sie alle Anthracen. Die Farbbenennungen beziehen sich auf die Lösungsfarben ihrer alkoholischen

---

[1]) Beim vorsichtigen Eintragen des Gemisches lässt sich eine intensive, prachtvoll grüne Fluorescenz beobachten, welche nach kurzer Zeit wieder verschwindet.

[2]) Es erscheint mir am einfachsten, die einzelnen Körper durch Zahlen zu bezeichnen, da eine rationelle Nomenclatur derselben zu sehr schwerfälligen Bezeichnungen führen würde.

Lösungen. Letztere besitzen schöne Fluorescenz und zeigen Absorptionsspectra, die zum Theil complicirt und sehr charakteristisch sind. Nach Abdestilliren dieser Lösungen erhält man die einzelnen Körper in krystallinischer Form. Zur Auffindung der einzelnen Farbstoffe führten mich ihre soeben erwähnten eigenthümlichen Spektralerscheinungen, die ich nachher auch als vortreffliches Mittel zur Constatirung der Reinheit der einzelnen Körper mit Vortheil benutzt habe.

Zur Trennung der beiden Gruppen wurde das pastenförmige Reaktionsprodukt 2—3 Mal mit 2 procentiger Kalilauge ausgekocht. Der hierbei bleibende Rückstand besteht zum grössten Theil aus dem selbst in siedendem Alkali schwer löslichen blauen Farbstoff 2a und ist vollständig frei von Gruppe 1. Der Farbstoff wurde auch aus diesem Rückstand auf die weiter unten angegebene Weise gewonnen. Die tiefblauviolette alkalische Lösung scheidet nach dem Erkalten einen voluminösen röthlichvioletten Niederschlag ab, der aus den in kaltem Wasser unlöslichen Alkalisalzen der Farbstoffe der Gruppe 2 besteht. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser bis zum farblosen Filtrat gewaschen. Das noch tiefviolett gefärbte Filtrat enthält dann nur die Farbstoffe der Gruppe 1. Um den auf dem Filter zurückgebliebenen Niederschlag von den letzten Spuren der Gruppe 1 zu befreien, wurde derselbe auf einem Warmtrichter mit kochendem, etwas alkalisch gemachtem Wasser so lange gewaschen, bis eine Probe des Filtrats — nach dem Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure aufgenommen — nicht mehr das weiter unten zu beschreibende Absorptionsspectrum von 1b zeigte.

Gruppe I.

Die auf beschriebene Weise erhaltene alkalische Lösung der Farbstoffe 1a und 1b wurde mit Salzsäure gefällt. Die Trennung der einzelnen Körper dieser Gruppe wird am zweckmässigsten folgendermassen ausgeführt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird im feuchten Zustande mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, sämmtliche Auszüge bis zur Ausscheidung von fester Substanz abdestillirt und nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen dunkelen, krystallinischen Masse abfiltrirt. Das tiefrothe Filtrat enthält dann ausser 1a noch kleine Mengen von 1b. Es wird bis zur Trockniss abgedampft, der Rückstand mit unzureichender Menge Alkohols ausgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Die dunkelen Rückstände bestehen aus dem in Alkohol schwerer löslichen, rothvioletten Farbstoff 1b, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann, während 1a in der letzten alkoholischen Mutterlauge gelöst enthalten ist. Die vollständige Trennung des Farbstoffs 1b von 1a erkennt man mittels des Spectroskops durch das bereits oben erwähnte Absorptionsspectrum, welches Farbstoff 1b in concentrirter Schwefelsäure zeigt.

Farbstoff 1a.

$C_{28} H_{17} N_3 O_9$.

Der auf angegebene Weise isolirte rothe Farbstoff 1a krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, dunkelbraunen, metallisch glänzenden Nadeln mit grünlichem Schimmer. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, dagegen ziemlich stark löslich in heissem Wasser mit schön rother Farbe. Er löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Aether mit tiefrother, fuchsin-

ähnlicher Farbe. Letztere Lösungen zeigen zwei schwache Absorptionsstreifen in grün, die nur in reinem Zustande des Farbstoffs wahrnehmbar sind. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht, noch leichter in Ammoniak mit tiefvioletter Farbe. Beim Erhitzen sintert er zu einer metallisch glänzenden Masse zusammen und verflüchtigt sich dabei, ohne vorher zu schmelzen, in röthlich-braunen Dämpfen, die sich zu kleinen braunen Nadeln condensiren.

Die Analysen[1]) der aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Substanz stimmen am besten mit der Formel $C_{28} H_{17} N_3 O_9$.

[1]) Eine Bemerkung in Bezug auf die Analysenzahlen dieser eigenthümlichen Verbindungen mag hier eine Stelle finden. Die schwierigen Trennungen dieser Körper sowie die Schwierigkeit, sie im aschenfreien Zustande zu gewinnen, ihre äusserst schwere Verbrennlichkeit und endlich ihre eigenthümliche Eigenschaft, selbst nach längerem Trocknen bei 120° C. immer noch mechanisch Wasser zurückzuhalten, erlaubten mir ursprünglich nur annähernde Werthe bei den Analysen zu erhalten. Erst nachdem ich im Laufe der Untersuchung die Fehlerquellen gefunden und schärfere Kennzeichen für die Reinheit der einzelnen Substanzen kennen gelernt habe, konnte ich zu genaueren Zahlen kommen. So ist z. B. die Aehnlichkeit des Verhaltens von 1a und 1b zu fast allen Reagentien, und daher ihre schwere Trennbarkeit von einander, die eigentliche Ursache der zu hohen Kohlenstoffzahlen bei 1b sowie der etwas kleinen Werthe für dasselbe Element bei 1a in ihren ersten Analysen, da diese beiden Körper sich um eine Differenz von 5 pr.C. Kohlenstoff unterscheiden, und es sehr schwer fällt, namentlich 1b vollständig rein von 1a zu erhalten. Ebenso mussten infolge der schweren Verbrennlichkeit der Substanzen die Stickstoffzahlen zu niedrig ausfallen. Dagegen wurden die letzten Analysen mit Substanzen ausgeführt, die nach den im Laufe der Untersuchung aufgefundenen Methoden möglichst sorgfältig gereinigt und 6 bis 8 Stunden bei 140° C. getrocknet wurden. Diese Analysen wurden bei möglichst hoher Temperatur mit pulverförmigem Kupferoxyd ausgeführt. Die Analysenzahlen dieser letzten Versuche sind jedesmal mit Klammern versehen.

1. 0,1959 g Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4415 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.
2. 0,2589 g Substanz gaben 0,5872 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
3. 0,1895 g Substanz gaben 0,4302 g CO_2 und 0,0705 g H_2O
4. 0,2034 g Substanz gaben 0,4616 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.
5. 0,2036 g Substanz gaben bei 760,6 mm Bar. und 19° C.-Temperatur ein Volumen von 13,2 ccm N.
6. 0,2124 g Substanz gaben bei 761 mm Bar. und 16° C.-Temperatur ein Volumen von 16 ccm N.

	Berechnet:		Gefunden:						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C_{28}	336	62,33	61,46	61,81	(61,95)	(61,85)	-	-	pr. C.
H_{17}	17	3,15	4,33	4,17	(4,13)	(3,92)	-	-	-
N_3	42	7,85	-	-	-	-	7,31	(7,61)	-
O_9	144	26,67	-	-	-	-	-	-	-
	539	100,00							

Farbstoff 1b.

$C_{28}H_{17}N_3O_{12}$.

Dieser Farbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem. In Kalilauge löst er sich leicht mit schöner tiefblauer Farbe. In Alkohol ist er ziemlich schwer löslich, etwas leichter in Benzol mit rothvioletter Farbe und starker, schön gelber Fluorescenz. Letztere Lösungen zeigen bei zweckmässiger Verdünnung mit Aether ein prachtvolles Absorptionsspectrum, welches aus zwei scharf begrenzten, tiefdunkelen Linien im Grün, die von je einer schwächeren begleitet sind, aus einer noch schwächeren zwischen Grün und Blau und endlich aus einer zwischen Gelb und Grün, besteht. Er löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, tiefblauvioletter Farbe und starker, eigenthüm-

lich bräunlichrother Fluorescenz. Beim starken Verdünnen mit demselben Mittel erscheint die Lösung prachtvoll blau und zeigt dann ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum, welches aus einem tief dunkelen, breiten Bande im Gelb, aus einem etwas helleren im Grün und aus einer feinen Linie im Roth besteht. Bei noch grösserer Verdünnung theilen sich die beiden Bänder in je zwei dicht neben einander liegende, schmalere Streifen, die in fast wasserheller Verdünnung der Lösung noch deutlich zu merken sind. Bei Gegenwart kleiner Mengen des rothen Farbstoffs 1a erscheint die Lösung nicht mehr blau, sondern schmutzig violett[1]), behält aber selbst bei grösserer Verunreinigung ihre Fluorescenz sowie das Absorptionsspectrum vollständig. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieses Farbstoffs zu Ammoniak. Setzt man zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Ammoniak, so färbt sich dieselbe zuerst violett, und zeigt noch das frühere Absorptionsspectrum mit dem Unterschiede, dass sämmtliche sechs Linien jetzt mehr nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben erscheinen. Im Laufe von einigen Minuten färbt sich die Lösung immer blauer, wobei die Absorptionslinien immer heller werden und sich dem Roth mehr nähern, bis sie schliesslich ganz verschwinden. An ihre Stelle tritt dann ein immer intensiver werdendes Absorptionsspectrum, welches dem in concentrirter Schwefelsäure ganz analog, aber dem Roth näher gerückt ist. Die Lösung erscheint dann tief blau. Nach etwa einem Tage wird die Lösung heller, während das Spectrum mit dem, welches dieser Körper in concentrirter Schwefelsäure zeigt, vollständig zusammenfällt. Im Verlaufe von einigen Wochen geht die Lösung in eine rothviolette

[1]) Diese empfindliche Farbendifferenz kann als gutes Erkennungsmittel für die Reinheit des Farbstoffs benutzt werden.

über und ihr Absorptionsspectrum besteht dann: aus dem früheren Bande im Grün, der Hälfte des früheren Bandes im Gelb, während die feine Linie im Roth sich jetzt zu einem breiteren schwachen Streifen gestaltet hat. Unter Luftabschluss geht diese Umwandlung der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung bedeutend rascher vor sich.

Aus Alkohol erhält man diesen Farbstoff als dunkelbraunes, krystallinisches Pulver, welches beim Zerreiben Kupferglanz zeigt. Er sublimirt unter bedeutender Verkohlung in rothvioletten Dämpfen, die sich zu bräunlichgelben Nädelchen verdichten. Seine Analysen ergaben die Zusammensetzung: $C_{28} H_{17} N_3 O_{12}$:

1. 0,2027 g Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4317 g CO_2 und 0,0611 g H_2O.
2. 0,1998 g Substanz gaben 0,4248 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.
3. 0,1820 g Substanz gaben 0,3826 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
4. 0,2415 g Substanz gaben bei 771,5 mm Bar. und 11° C.-Temperatur ein Volumen von 15 ccm N.
5. 0,1970 g Substanz gaben bei 758,5 mm Bar. und 18° C.-Temperatur ein Volumen von 9,5 ccm N.
6. 0,2358 g Substanz gaben bei 757,2 mm Bar. und 15° C.-Temperatur ein Volumen von 14,5 ccm N.

	Berechnet:		Gefunden:						
			1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C_{28}	336	57,24	58,06	57,96	(57,30)	-	-	-	pr. C.
H_{17}	17	2,89	3,34	4,00	(3,51)	-	-	-	-
N_3	42	7,15	-	-	-	7,35	7,07	(7,29)	-
O_{12}	192	32,72	-	-	-	-	-	-	-
	587	100,00							

Gruppe 2.

Aus dem in heissem Alkali ungelöst gebliebenen Theile des Reaktionsprodukts sowie aus der nach dem Erkalten der alkalischen Auszüge ausgefallenen flockigen Masse lässt sich die freie Substanz durch Zersetzen mit Salzsäure nicht gewinnen. Dies gelingt erst durch concentrirte Schwefelsäure. Zu diesem Ende wurde die Gesammtmasse getrocknet, fein gepulvert und auf dem Wasserbade in reiner concentrirter Schwefelsäure vollständig gelöst. Der durch Verdünnen der Lösung mit vielem Wasser ausgefällte Niederschlag wurde nach dem Erkalten filtrirt und mit Wasser gut ausgewaschen. Die nicht getrocknete, pastenförmige Masse wurde im Extractionsapparate mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol fast vollständig gelöst.

Betrachtet man eine mit Aether zweckmässig verdünnte Probe der so erhaltenen tiefblauvioletten Lösung durch das Spectroskop, so lässt sich ein ziemlich complicirtes Absorptionsspectrum beobachten, das aus drei dunklen, scharfen Bändern besteht, einem im Grün zwischen D und E, welches nach der Vogel'schen Bezeichnungsweise etwa (D $^2/_3$ E) zu bezeichnen wäre, einem intensiveren auf D und einem etwas schwächeren auf d. Concentrirt man nun eine andere Probe der Lösung bis auf etwa die Hälfte ihres Volumens und filtrirt sie nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen dunklen Niederschlag, so zeigt das nun rothviolett gefärbte Filtrat zwar ein ähnliches Absorptionsspectrum; allein letzteres unterscheidet sich bei näherer Betrachtung dadurch vom früheren, dass Streifen (D $^2/_3$ E) bedeutend intensiver erscheint, während der Streifen an d in demselben Masse abgenommen hat. Die auf dem Filter zurückgebliebene Krystallmasse löst sich schwer in Alkohol mit schön

blauer Farbe und zeigt in ihrem Absorptionsspectrum gerade die entgegengesetzte Intensitätsänderung jener beiden Streifen. Und zwar besitzt diesmal d die fast gleiche Intensität mit D, während (D $^2/_3$ E) bedeutend schwächer geworden ist. Diese Beobachtung lässt keinen Zweifel, dass die ursprüngliche rothviolette Lösung ein Gemenge von mindestens zwei Farbstoffen enthält, nämlich einen rothen, dessen Spectrum aus den Streifen D und (D $^2/_3$ E) besteht, und einen blauen, der die Absorptionsbänder D und d zeigt. Dieses charakteristische optische Verhalten der beiden Körper lässt sich bei ihrer Trennung sehr gut verwerthen.

Die auf angegebene Weise erhaltene blauviolette Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine aus kupferglänzenden Krusten, zum Theil aber auch aus röthlichvioletten, pulverigen Aggregaten bestehende Krystallmasse, aus der sich mit kaltem Alkohol die Hauptmenge des rothen Farbstoffs 2b ausziehen lässt. Die hierbei zurückbleibende, zum grössten Theil aus 2a bestehende, dunkle Krystallmasse wird, um sie von 2b vollständig zu befreien, noch 2—3 Male mit nicht zu grossen Mengen Alkohols ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und zuletzt auf dem Filter so lange mit einem Gemisch von Aether und Alkohol gewaschen, bis das blaue Filtrat nicht mehr den Absorptionsstreifen (D $^2/_3$ E) des rothen Körpers 2b zeigt. Ebenso kann natürlich die Abwesenheit von d beim rothen Farbstoff 2b als empfindliches Kennzeichen für die Reinheit des letzteren dienen.

Farbstoff 2a.

$C_{28} H_{18} N_4 O_7$.

Behufs Reindarstellung wurde der Farbstoff aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Er bildet kupferglänzende mikroskopische Nädelchen.

In Wasser ist er vollständig unlöslich. In siedenden Alkalien löst er sich sehr schwer mit tiefblauer Farbe und fällt beim Erkalten vollständig wieder aus. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol mit schöner tiefblauer Farbe und bräunlich-violetter Fluorescenz. Die Absorptionsbänder des oben beschriebenen Spectrums dieser Lösungen besitzen in reinem Zustande des Farbstoffs gleiche Intensität und erscheinen bei starker Verdünnung von je einer feinen Nebenlinie begleitet. Alkalien färben die alkoholische Lösung dieses Farbstoffs kornblumenblau und ändern zugleich das Spectrum. Beim Erhitzen auf 310—320° verflüchtigt er sich in prachtvoll blauen Dämpfen, die dem Indigodampfe ähnlich sind und sich zu feinen kupferglänzenden Nadeln condensiren. Mit Reductionsmitteln giebt er eine Reductionsküppe. Letztere gelingt am besten schon in der Kälte mit Zinkstaub und Ammoniak in Gegenwart von etwas Aceton. Beim Filtriren der dabei entstandenen farblosen Lösung fliesst dieselbe mit blauer Farbe durch das Filter und zeigt dann das Spectrum des regenerirten Farbstoffs wieder.

Die Analysen dieses Körpers ergaben die Zusammensetzung $C_{28} H_{18} N_4 O_7$:

1. 0,1408 g Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,3300 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.
2. 0,1630 g Substanz gaben 0,3797 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.
3. 0,2011 g Substanz gaben 0,4744 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
4. 0,1488 g Substanz gaben bei 763,5 mm Bar. und 21° C.-Temperatur ein Volumen von 12,25 ccm N.
5. 0,1933 g Substanz gaben bei 765,4 mm Bar. und 22° C.-Temperatur ein Volumen von 17,75 ccm N.

	Berechnet:		Gefunden:					
			1.	2.	3.	4.	5.	
C_{28}	336	64,36	63,92	63,49	(64,29)	-	-	pr. C.
H_{18}	18	3,44	4,62	4,42	(3,80)	-	-	-
N_4	56	10,72	-	-	-	9,61	(10,34)	-
O_7	112	21,48	-	-	-	-	-	-
	522	100,00						

Farbstoff 2b.

$C_{28} H_{17} N_3 O_9$.

In Alkalien löst sich dieser Farbstoff beim Kochen mit blauvioletter Farbe und fällt beim Erkalten in braunrothen Flocken wieder aus. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol mit tiefrother, violett fluorescirender Farbe. Das Absorptionsspectrum dieser Lösungen wurde oben beschrieben. Aus Alkohol erhält man ihn als rothbraunes krystallinisches Pulver. Er sublimirt in rothen Dämpfen, die sich zu rothen, matten Nädelchen condensiren. Er ist mit 1a gleich zusammengesetzt. Seine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

1. 0,1745 g Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,3970 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
2. 0,2374 g Substanz gaben bei 766,5 mm Bar. und 25° C.-Temperatur ein Volumen von 15,9 ccm N.
3. 0,1940 g Substanz gaben bei 773 mm Bar. und 19° C.-Temperatur ein Volumen von 12,9 ccm N.

	Berechnet:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	pr. C.
C_{28}	336	62,33	(62,00)	-	-	-
H_{17}	17	3,15	(3,89)	-	-	-
N_3	42	7,85	-	(7,75)	(7,88)	-
O_9	144	26,67	-	-	-	-
	539	100,00				

An vorgenannten Farbstoffen erhielt ich unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen aus je 100 g Diorthonitroanthrachinon:

20—25 g	des rothen	Farbstoffs	(1a)
8—10 -	- rothvioletten	-	(1b)
7— 8 -	- blauen	-	(2a)
3— 4 -	- rothen	-	(2b)

II. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die oben beschriebenen Farbstoffe.

Einige Spaltungsversuche durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholischen Lösungen dieser Farbstoffe führten zu keinem günstigen Resultate. Es bildeten sich dabei, wie schon Herr Prof. Liebermann gefunden hat (Ber. d. d. chem. Ges. XV. S. 1803) bedeutende Mengen brauner stickstoffhaltiger Produkte, die die Ausbeute an reiner, stickstofffreier Substanz beträchtlich verminderten. Andererseits war diese Operation bei manchen meiner Farbstoffe auch nicht mehr gut möglich, da dieselben in Alkohol sehr schwer löslich sind. Von recht gutem Erfolge war dagegen die Wirkung des festen Kaliumnitrits[1]) auf die Lösungen dieser Körper in concentrirter Schwefelsäure. Zu diesem Ende wurde jeder der oben beschriebenen vier Farbstoffe für sich im geräumigen Kolben auf dem Wasserbade in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure vollständig gelöst und unter gelindem Erwärmen Kaliumnitrit in kleinen Stückchen so lange hinzugefügt, bis die Lösungsfarbe des betreffenden Farbstoffs in eine braunrothe übergegangen war. Die Lösungen wurden nach dem Erkalten vorsichtig in grössere Mengen absoluten Alkohols

[1]) Natriumnitrit wirkt in diesem Falle weit schlechter und unvollständiger.

eingetragen und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwickelung erwärmt. Sie wurden dann von ausgeschiedenem Kaliumsulfat heiss filtrirt. Nach dem Verjagen des Alkohols lieferten die sämmtlichen Farbstoffe beim Verdünnen mit Wasser stickstofffreie, voluminös flockige, von dunkelbraun bis hellgelb gefärbte Niederschläge, welche sich bei der Untersuchung als Dioxyanthrachinone erwiesen, die sich bei diesem Verfahren fast quantitativ bilden.

Der blaue Farbstoff 2a

liefert hierbei Anthrarufin, wie aus Folgendem hervorgeht.

Der auf angegebene Weise erhaltene hellgelbe Niederschlag löst sich schwer in Barytwasser, leicht in Alkalien mit rothvioletter Farbe. In Alkohol, Aether und Eisessig ist er schwer löslich. Er sublimirt leicht und reichlich in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern, die bei 270—275° C. schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe, die bei grösserer Verdünnung mit demselben Mittel carmoisinroth erscheint und zeigt dann zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes schwächeres, die mit denen des direct verglichenen Anthrarufins vollständig zusammenfielen. Seine Zusammensetzung ist die des Anthrarufins:

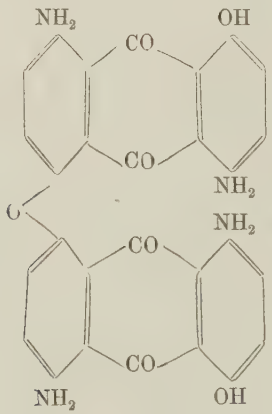
0,1500 g Substanz gaben 0,3875 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	168	70,00	70,40 pr. C.
H_8	8	3,33	4,10 -
O_4	64	26,67	- -
	240	100,00	

Die Acetylverbindung wurde aus Alkohol in hellgelben, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei

240° C. schmolzen (Diacetylanthrarufin schmilzt bei 244°).

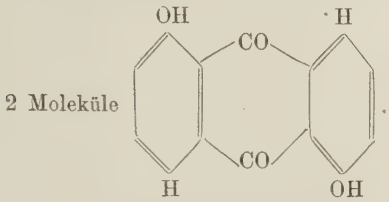
Der zu Grunde liegende blaue Farbstoff 2a kann hiernach als das Anhydrid des Diorthoamidoanthrarufins betrachtet werden, wozu die Bruttoformel des Farbstoffs $C_{28} H_{18} N_4 O_7$ stimmt. Da nämlich die Nitrogruppen des Diorthonitroanthrachinons, und in Folge dessen auch die Amidogruppen des Farbstoffs sich in der Anthrarufinstellung[1]) befinden, und es nur zwei solche Stellungen im Anthracenkern giebt, so kann der Farbstoff nach dem Ersetzen seiner Amidogruppen durch Wasserstoffatome nur dann Anthrarufin liefern, wenn er seine Hydroxylgruppen in der zweiten Anthrarufinstellung hat. Die Constitution des Farbstoffs kann also nur die eines 1, IV—Diorthoamidoanthrarufinanhydrids sein:



Löst sich nun bei der Nitrosirung des Körpers die anhydrische Bindung unter Zufuhr eines Wassermole-

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellsch. XVI, S. 363.

küls, so erhält man nach Eliminirung der Amidogruppen aus je einem Molekül des Farbstoffs



Anthrarufin.

Der rothe Farbstoff 1a

gab nach der Nitrosirung m-Benzdioxyanthrachinon und ein bis jetzt noch unbekanntes Dioxyanthrachinon. Die Trennung dieser Verbindungen geschah durch Auskochen des bei der Behandlung mit Kaliumnitrit erhaltenen Niederschlags mit Barytwasser. Der in Barytwasser mit rothgelber Farbe lösliche Theil des Niederschlages fällt auf Zusatz von Mineralsäure in gelben Flocken aus. Er löst sich in Alkalien und Ammoniak mit tief gelber Farbe. Aus Alkohol und Aether krystallisirt er in hellgelben, feinen Nadeln, die bei 280—285° C. schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit bräunlich gelber Farbe und zeigt keine Absorptionsbänder. Er sublimirt unter unbedeutender Verkohlung in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln. Beim Schmelzen mit Alkalien giebt er leicht Isopurpurin. Auch die übrigen von m-Benzdioxyanthrachinon von Schunk und Römer[1]) angegebenen Eigenschaften habe ich an meinem Präparate constatiren können.

Die Analyse ergab scharfe Zahlen eines Dioxyanthrachinons:

0,1632 g Substanz gaben 0,4187 g CO_2 und 0,0540 H_2O.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. X, S. 1225.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	168	70,00	69,84 pr. C.
H_8	8	3,33	3,66 -
O_4	64	26,67	- -
	240	100,00	

Der in Barytwasser unlösliche Theil wurde durch Kochen mit Salzsäure in der Form eines braunen Niederschlags erhalten, welcher in Alkalien und Ammoniak mit tiefviolettrother Farbe leicht löslich ist. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in tiefrothen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothgelber Farbe. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionsbänder. Er sublimirt schon bei ziemlich niederer Temperatur[1]) in orangerothen Nadeln oder Blättchen, die bei 175—180° schmelzen. Er färbt Beizen nicht an. Seine Zusammensetzung ist die eines Dioxyanthrachinon's:

0,1507 g Substanz gaben 0,3880 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	168	70,00	70,20 pr. C.
H_8	8	3,33	3,78 -
O_4	64	26,68	- -
	240	100,00	

Auch die Acetylverbindung dieses Körpers wurde dargestellt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig und krystallisirt daraus in graugelben Nadeln, die bei 160—165° C. schmelzen.

Was nun die Natur dieses Isomeren des Alizarins betrifft, so konnte dasselbe vorläufig mit keinem der 9 bis jetzt bekannten Dioxyanthrachinone identificirt werden. Am nächsten kommt diese Verbindung dem Chrysazin. Allein beim directen Vergleich mit dem letzteren zeigten

[1]) Die Sublimation beginnt bei 105° C.

sich beträchtliche Abweichungen. So ist z. B. das Chrysazin in Ammoniak unlöslich. Seine Acetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt erst bei 227—232° C.[1]). Ausserdem differiren auch die Lösungsfarben der beiden Körper von einander. Der umständliche Weg der Darstellung hat das weitere Studium dieser Verbindung aufgehalten, sie soll aber demnächst genauer untersucht werden, da sie möglicherweise das zehnte noch fehlende isomere Dioxyanthrachinon ist[2]).

Der rothe Farbstoff 1a ist demnach ebenfalls als ein amidirtes Oxyanthrachinonderivat aufzufassen. In Uebereinstimmung mit der Bruttoformel $C_{28}H_{17}N_3O_9$ dieses Körpers sollte man aber bei der Behandlung mit salpetriger Säure neben einem Dioxy- ein Trioxyanthrachinon erwarten. Die beobachtete Spaltung der Verbindung in zwei verschiedene Dioxyanthrachinone lässt sich jedoch verstehen, wenn man eine gleichzeitige Reduction der Oxygruppen durch die salpetrige Säure an-

[1]) Liebermann, Ber. d. d. chem. Gesellsch. XII, S. 186.

[2]) Herr Prof. Liebermann theilte mir nachträglich mit, dass er inzwischen das Studium dieses Dioxyanthrachinons weiter verfolgt habe und erlaubte mir vorläufig Folgendes zu veröffentlichen: Aus dem von mir dargestellten Dioxyanthrachinon erhielt er die Diacetylverbindung in schönen gelben Nadeln (aus Alkohol). Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende gut stimmende Zahlen:

0,2295 g Subst. gaben 0,5580 g CO_2 und 0,0778 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet f. $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$
C 66,35	66,66 %
H 3,81	3,70 -

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dioxyanthrachinon erhielt er ein gelbes Nitroprodukt, das kein Nitrochrysazin sein kann, da das Kaliumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist. Die freie Nitroverbindung krystallisirt aus Salpetersäure in gelben, durchsichtigen Nadeln. Ihr Magnesiumsalz krystallisirt in schönen rothen Nadeln.

nimmt, wie sie von Nienhaus[1]), welcher bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine Lösung von Alizarin und von Purpurin in concentrirter Schwefelsäure Anthrachinon in beträchtlicher Ausbeute erhielt, thatsächlich beobachtet worden ist. Für diese Annahme spricht auch das zuweilen auftretende Absorptionsspectrum des Erythrooxyanthrachinons in der Lösung des zuletzt beschriebenen Dioxyanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure.

Demnach liesse sich die Constitution des Farbstoffs 1a durch folgende Formeln ausdrücken:

I. $C_{28}H_{17}N_3O_9 = \begin{matrix} C_{12}H_4(CO)_2(OH)_2 \,.\, NH_2 \\ \diagdown\!\!>O \\ C_{12}H_3(CO)_2(OH)_2 : (NH_2)_2 \end{matrix}$ oder:

II. $C_{28}H_{17}N_3O_9 = \begin{matrix} C_{12}H_4(CO)_2(OH)_2 \,.\, NH_2 \\ \diagdown\!\!>NH \\ C_{12}H_3(CO)_2(OH)_3 \,.\, NH_2 \end{matrix}$

Der rothviolette Farbstoff 1b

lieferte bei der Behandlung mit Kaliumnitrit glatt und vollständig ein einheitliches, stickstofffreies, in Barytwasser unlösliches Produkt, welches mit dem zuletzt beschriebenen Dioxyanthrachinon vollkommen identisch ist.

Auch hier gelangt man zu einem Verständniss der Reaktion nur, wenn man eine gleichzeitige Reduction des Farbstoffs durch die salpetrige Säure zulässt. Die Constitution des stickstoffhaltigen Farbstoffs 1b könnte demnach durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

I. $C_{28}H_{17}N_3O_{12} = \begin{matrix} C_{12}H_2(CO)_2(OH)_4\ NH_2 \\ \diagdown\!\!>O \\ C_{12}H_2(CO)_2(OH)_3(NH_2)_2 \end{matrix}$ oder:

II. $C_{28}H_{17}N_3O_{12} = [C_{12}H_2(CO)_2(OH)_4NH_2]_2NH$

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. VIII, S. 774.

Der Frage, welche von den in obigen Formeln ausgedrückten Arten der Constitution hier wirklich statt hat, sowie einer näheren Discussion der Stellung der Substituenten, konnte bei der Complicirtheit dieser Verbindungen kaum näher getreten werden.

Der rothe Farbstoff 2b

gab bei der Nitrosirung ebenfalls ein einheitliches, stickstofffreies Produkt. Es wurde in braungelben Flocken erhalten. Der Niederschlag giebt mit Barytwasser einen unlöslichen rothen Lack. In Alkalien ist er mit rothgelber Farbe löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefrother Farbe. Er sublimirt bei ziemlich niederer Temperatur in gelben, langen Blättchen, die bei 191—195° C. schmelzen. Seine Zusammensetzung konnte der nur geringen, zur Verfügung stehenden Menge des Farbstoffs 2b wegen vorläufig nicht festgestellt werden. Die äusseren Eigenschaften dieser Verbindung scheinen mit denen des Chrysazins übereinzustimmen.

Alle diese glatten Spaltungsreaktionen hinterlassen nun keinen Zweifel mehr, dass sämmtliche bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Dinitroanthrachinon entstehenden Farbstoffe in der That Condensationsproducte von Amidooxyanthrachinonen sind. Und zwar entstehen dieselben aus zweien Molekülen Diorthoamidooxyanthrachinon von der allgemeinen Formel

$$C_{14}H_{6-n}(OH)_n O_2 (NH_2)_2$$

durch den Austritt eines Wassermoleküls oder (für die Farbstoffe 1a, 1b und 2b) auch möglicherweise eines Moleküls Ammoniak, welcher die Verknüpfung der beiden Moleküle mittels eines Sauerstoffatoms resp. einer Imido-

gruppe mit einander bewirkt. Hiernach liesse sich die Reaktion, aus welcher diese Körper hervorgehen, in zwei Phasen zerlegen. Während der ersten Phase wirkt die concentrirte Schwefelsäure mit einem Theile ihres Sauerstoffs auf die Wasserstoffatome des Dinitroanthrachinons, indem sie sie zum Theil in Hydroxylgruppen verwandelt. Die dabei entstehende schweflige Säure wird sofort grösstentheils für die Reduction der Nitrogruppen zu Amidogruppen verbraucht und wird sich daher als freie SO_2 in nur geringem Masse entwickeln können. Dieser Vorgang könnte etwa in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck finden:

1) $- H + H_2SO_4 = - (OH) + H_2SO_3$.
2) $- (NO_2) + 3\ H_2SO_3 = - (NH_2) + 2\ H_2SO_4 + SO_3$.
3) $- H + SO_3 = - (OH) + SO_2$ u. s. w.

Man kann also hier, wie es namentlich Formel 2 zeigt, bis zu einem gewissen Grade eine Austauschreaktion annehmen, deren Reaktionswärme einen verhältnissmässig nur kleinen positiven oder negativen Werth zu besitzen brauchte, da sich Wärmeentwicklung und Wärmeverbrauch zum grossen Theil gegenseitig compensiren könnten. In dieser Reaktionsperiode entsteht vermuthlich eine ganze Reihe von Amidoprodukten der obigen Formel, die höchst wahrscheinlich auf die Nitrogruppen des noch unveränderten Dinitroanthrachinons[1]) ebenfalls reducirend wirken und somit einen grösseren Theil der schwefligen Säure entbehrlich machen, welche jetzt in heftigeren Strömen entweichen muss. In diesem zweiten Stadium der Reaktion geht nun auch die Condensation der zuerst gebildeten Amidoprodukte vor sich,

[1]) Aehnlich wie das Anilin auf das Nitrobenzol bei der Skraup'schen Chinolinbildung.

die natürlich ein grösseres Freiwerden von Wärme zur Folge haben muss. Diese theoretischen Betrachtungen lassen sich aus dem Wesen der Farbstoffe sowie aus folgenden Beobachtungen folgern. Erhitzt man nämlich das Gemisch auf 190° und erhält die Temperatur an diesem Punkte, so bemerkt man (bei constanter Wärmequelle) unter ruhiger Gasentwickelung ein fortwährendes Schwanken des Thermometers um etwa 1—2°. Nach einigen Minuten sinkt die Temperatur auf 180°, steigt aber nach kurzer Zeit wieder, selbst wenn man die Flamme vorher entfernt hat, unter heftiger Gasentwickelung und Spritzen des Gemisches bis auf 230°. Nach Beendigung dieser Reaktion kann man das Gemisch längere Zeit auf 200° und noch höher erhitzen, ohne eine merkliche Reaktion wahrzunehmen. Zieht man während des ganzen Verlaufs der Reaktion aus dem Gemische mit einem Glasstab Proben, die man mit alkoholhaltigem Aether jedes Mal ausschüttelt, so beobachtet man in dem ersten, ruhigen Stadium der Reaktion neben unverändertem Dinitroanthrachinon wohl auch farbige Produkte, welche im Aether gelöst enthalten sind, die aber keine Spur der oben beschriebenen charakteristischen Absorptionsspectra zeigen. Dagegen lässt sich mit dem Fortschreiten der heftigeren Schwefligsäureentwickelung das Auftreten sowie das immerwährende Zunehmen der genannten Absorptionsspectra constatiren, bis sich ein gewisses Gleichgewicht zwischen den entstandenen Produkten hergestellt hat.

Es ist leicht einzusehen, dass durch die Wirkung der grossen Menge zu Gebote stehenden Sauerstoffs der Schwefelsäure und der Nitrogruppen, bei dieser Complication von verschiedenen neben einander gehenden und ineinander greifenden Reaktionen, das angegriffene Molekül des Dinitroanthrachinons ganz auseinandergerissen und dadurch ein grosser Theil des angewendeten Ma-

terials zerstört werden muss. Dies ist auch ohne Zweifel die Ursache der verhältnissmässig geringen Ausbeute an den Farbstoffen. Ist aber im Reaktionsgemische ein Mittel zugegen, das die Wirkung des Sauerstoffs zu mildern vermag, so erhält man auch thatsächlich eine weit bessere Ausbeute an manchen Farbstoffen. Als solches Mittel lässt sich mit Vortheil Anilin[1]) anwenden. Setzt man nämlich zum Gemisch von Dinitroanthrachinon und concentrirter Schwefelsäure (im angegebenen Verhältnisse[2])) 4 Theile Anilin hinzu, so geht die Reaktion beim vorsichtigen Erhitzen auf 200° C. weit schneller und vollständiger von statten, als es sonst der Fall ist. Dass das Anilin wirklich sauerstoffentziehend wirkt, geht daraus hervor, dass während der Reaktion trotz der heftigen SO_2-Entwickelung sich ein starker Geruch nach Nitrobenzol wahrnehmen lässt[3]). Auf diese Weise gelang es mir z. B. die Ausbeute an dem blauen Farbstoff 2a zu vervierfachen, was mir eigentlich eine gründlichere Untersuchung dieses Körpers erst möglich machte.

[1]) Zu einem ähnlichen Zwecke wird bekanntlich diese Substanz bei der Brunk'schen Alizarinblau-Fabrikation verwendet. Und zwar, um die Bildung der durch die Wirkung des im Reaktionsgemische freiwerdenden Sauerstoffs entstehenden bräunlichen Produkte zu verhindern. (S. Gräbe: Ueber Alizarinblau Liebig's Ann. Bd. 201, S. 333.)

[2]) S. oben S. 16.

[3]) Diese Wirkung des Anilins dürfte vielleicht die oben ausgesprochene Ansicht über die Mitwirkung der Farbstoffe als Amidoverbindungen unterstützen.

B.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf α-Nitroanthrachinosulfosäure und über die Constitution der letzteren.

Zum Zwecke dieser Untersuchung wurde nach Angaben von Claus[1]) eine grössere Menge α-Nitroanthrachinonsulfosäure dargestellt, wobei sich folgendes Verfahren als zweckmässig ergab: 1 Theil m-anthrachinonsulfosaures Natron wird mit 4 Theilen eines Gemisches gleicher Gewichtstheile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im Kolben übergossen und unter öfterem Umrühren in der Kälte gelöst. Diese Lösung wird auf dem Sandbade solange gelinde erwärmt, bis eine schwache Gasentwicklung bemerkbar wird, und feine gelbe Blättchen sich auszuscheiden beginnen. Hierauf wird die Flamme entfernt und das Gemisch sich selbst überlassen. Letzteres erstarrt nach einigen Stunden zu einem gelben, krystallinischen Brei der α-Nitroanthrachinonsulfosäure, welcher, in das 2fache Volumen Wasser gegossen, nach dem Erkalten sich von der Mutterlauge, die eine zweite isomere Sulfosäure[2]) gelöst enthält, gut absaugen lässt. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XV, S. 1521.

[2]) Beim Verjagen der Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure scheidet sich diese Säure nach dem Erkalten in kleinen, gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln ab, die

Krystallmasse wird auf poröses Porzellan gebracht und dann aus verdünnter Salpetersäure unkrystallisirt. Die Analyse ergab die geforderten Zahlen:

0,2013 g Substanz gaben 0,1394 g $BaSO_4$,

0,2396 g Substanz gaben bei 769,5 mm Bar. und 19,5° C. Temp. ein Volumen von 9 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
für	$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NO_2\\SO_3H\end{cases}$:	
S	9,60	9,52 pr. C.
N	4,41	4,42 -

Es war wünschenswerth von vornherein festzustellen, wo sich in dieser Nitroanthrachinonsulfosäure die Substituenten befinden. Für die Sulfogruppe ist die Stellung bekannt, da man von m-anthrachinonsulfosaurem Natron ausgeht. Was nun die Stellung der Nitrogruppe betrifft, so fand zwar Claus, dass diese Säure beim Verschmelzen mit Alkalien Alizarin giebt. Da aber die Reaktion beim Verschmelzen der Nitroderivate des Anthrachinons mit Alkalien bei weitem nicht so glatt verläuft, wie es z. B. bei den Sulfo- und Oxyverbindungen der Fall ist, so erschien es als zweckmässig, um jeden Zweifel zu beseitigen, für die Entscheidung dieser Frage einen anderen, sichereren Weg zu wählen.

Zu diesem Ende versuchte ich zu dem der Nitroanthrachinonsulfosäure entsprechenden Dioxyanthrachinon durch die intermediäre Oxyanthrachinonsulfosäure zu gelangen.

Zunächst wurde die von Claus aus der Nitrosäure erhaltene Amidanthrachinonsulfosäure dargestellt.

Prof. Claus hat diese Säure aus dem nitroanthrachinonsulfosauren Natron durch Reduction mittels Na-

durch Absaugen und Umkrystallisiren aus conc. Salzsäure in vollständig reinem Zustande gewonnen werden können.

triumamalgam in wässriger Lösung erhalten, indem er die stark alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirte und aus der nach dem Eindampfen zurückgebliebenen Salzmasse durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol das essigsaure Natron von dem in diesem Mittel unlöslichen amidoanthrachinonsulfosauren Natron trennte. Durch Zersetzen des so erhaltenen Salzes mit Mineralsäure erhielt er die freie Amidosulfosäure. (Ber. d. d. chem. Gesell. XV. S. 1523.) Ich habe diese Säure auf folgendem sehr bequemen, schnell zum Ziele führenden Wege dargestellt:

1 Theil der fein gepulverten Nitroanthrachinonsulfosäure wurde mit etwa 2 Theilen fein gekörnten Zinns gemengt und mit Salzsäure zu einem Brei angerührt und unter Umrühren bis zum Einleiten der Reaktion gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion bildet das abgekühlte Produkt einen homogenen dicken Brei grauer, seideglänzender Nadeln. Diese Substanz ist die Amidoanthrachinonsulfosäure. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Krystallmasse mit wenig Wasser angerührt, von der Mutterlauge gut abgesaugt, in concentrirter Sodalösung kochend gelöst und heiss filtrirt. Beim Erkalten erstarrt die tiefrothe Lösung zu einem dicken Brei schön orangerother, seideglänzender Nadeln des amidoanthrachinonsulfosauren Natrons, welche sich auf porösem Porzellan fast völlig rein absaugen lassen.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich und krystallisirt daraus bei zweckmässiger Concentration in den genannten Krystallen. Die freie Säure wird aus der wässrigen Lösung des Salzes durch nicht allzuverdünnte Mineralsäure in grauen, silberglänzenden Nadeln gefällt.

Erythrooxyanthrachinonsulfosäureanhydrid.

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}O\\SO_2\end{cases}>$$

Dieser eigenthümliche Körper bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung in folgender Weise. Amidoanthrachinonsulfosäure wird in Essigsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und zur tiefrothen Lösung eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit unter Umrühren vorsichtig zugefügt, bis die Lösung sich zu entfärben beginnt. In einigen Sekunden nimmt die Lösung eine hellgelbe Farbe an, und scheidet fortwährend eine Substanz in grauen, durchsichtigen Nadeln aus, die schon in diesem Zustande vollständig rein ist. Diese Substanz ist das innere Anhydrid einer Oxyanthrachinonsulfosäure. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich und sehr schwer löslich in Eisessig. Von Mineralsäuren wird sie selbst beim längeren Kochen nicht angegriffen. Auch Natronlauge und Sodalösung greifen sie in der Kälte nicht an. Erst beim Kochen mit Alkalien löst sie sich mit rother Farbe auf, fällt aber durch verdünnte Salzsäure nicht mehr aus. Concentrirte Salzsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung nach dem Erkalten ein hellgelbes Pulver, das aber nicht mehr die frühere Substanz, sondern in Wasser leicht löslich ist. Beim Erhitzen verkohlt sie ohne zu schmelzen schon bei ziemlich niederer Temperatur unter Entweichen eines gelben Dampfes. Sie ist stickstofffrei und enthält noch Schwefel. Die Analysen der bei 65° bis zum constanten Gewichte getrockneten Substanz stimmen zur Formel $C_{14}H_6O_5S$.

1. 0,2300 g Substanz, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,4895 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

2. 0,2090 g Substanz gaben 0,4487 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.
3. 0,1759 g Substanz gaben 0,1396 g $BaSO_4$ oder 0,01917 g S.

	Berechnet: für obige Formel		Gefunden:			
			1.	2.	3.	
C_{14}	168	58,74	58,04	58,55	-	pr. C.
H_6	6	2,09	3,08	2,82	-	-
S	32	11,18	-	-	10,89	-
O_5	80	27,99	-	-	-	-
	286	100,00				

Das durch Kochen dieser Substanz mit Alkali und Fällen mit concentrirter Salzsäure erhaltene gelbe Pulver enthält 1 Molekül Wasser mehr und erwies sich als die freie

Erythrooxyanthrachinonsulfosäure.

$$C_6H_4(CO)_2C_6H_2\begin{cases}OH\\SO_3H.\end{cases}$$

Am besten erhält man diese Säure durch 2—4 stündiges Erhitzen des Anhydrids auf 150 bis 160° C. Sie scheidet sich dann in schönen, gelben glänzenden Blättern aus, die filtrirt, mit Salzsäure gewaschen und gut getrocknet werden. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und fast unlöslich in Aether. Am besten krystallisirt sie aus Salzsäure. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt unter Entweichen eines gelben Dampfes. Sie giebt zwei Reihen von Salzen; die neutralen Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser mit schön rother Farbe, die Lösungen der sauren Salze sind gelb gefärbt. Bleizucker giebt in der wässrigen Lösung dieser Säure einen gelben Niederschlag des sauren Bleisalzes, der in kochendem Wasser schwer löslich ist. Chlorbaryum

giebt einen citrongelben Niederschlag, der in heissem Wasser unlöslich ist.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur concentrirten wässrigen Lösung dieser Säure fällt das saure Silbersalz als hellgelbes Pulver, das aus heissem Wasser in goldglänzenden Nadeln krystallisirt. Letztere sind im trockenen Zustande stark elektrisch.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

0,2348 g Substanz gaben 0,0816 g Ag Cl oder 0,0614 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_6O_2\begin{cases}OH\\SO_3Ag\end{cases}$	
Ag 26,27	26,15 pr. C.

Beim Schmelzen dieser Säure sowie ihres Anhydrids mit Alkalien erhält man glatt ein Dioxyanthrachinon, welches seinen ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften nach, sowie durch das Anfärben von Beizen beim direkten Vergleich mit dem Alizarin identificirt werden konnte. Seine Acetylverbindung ergab den Schmelzpunkt 185—188° C.

Die Analyse des auf diesem Wege gewonnenen sublimirten und aus Alkohol umkrystallisirten Alizarins ergab:

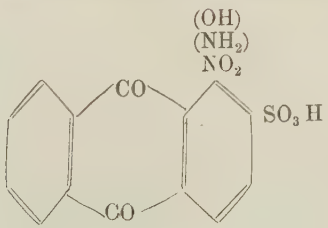
0,1548 g Substanz, im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben, 0,3960 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.

Berechnet:			Gefunden:
für $C_{14}H_8O_4$			
C_{14}	168	70,00	69,77 pr. C.
H_8	8	3,33	3,74 -
O_4	64	26,67	- -
	240	100,00	

Diese durch ihre nahe Beziehung zum Alizarin interessante Oxyanthrachinonsulfosäure ist weder mit den beim theilweisen Verschmelzen der α- und β- Anthra-

chinondisulfosäuren entstehenden, noch mit denjenigen Oxyanthrachinonsulfosäuren identisch, welche Perger[1]) aus Oxy- und aus Erythrooxyanthrachinon durch Sulfuriren darstellte, da die beiden ersteren beim Schmelzen mit Alkalien Iso- resp. Flavopurpurin geben, die aus Monooxyanthrachinon erhaltene Oxysulfosäure in Purpurin übergeht, und die aus Erythrooxyanthrachinon resultirende nach Perger überhaupt nicht in Oxyanthrachinon übergeführt werden kann. Die neue Säure könnte noch wichtiger werden, falls es sich herausstellen sollte, dass sie das bisher nicht aufgefundene Zwischenglied, welches bei der technischen Alizaringewinnung aus Anthrachinonmonosulfosäure entsteht, bildet. Diese Frage muss noch eine weitere Untersuchung entscheiden. Jedenfalls ergiebt sich, dass Alizarin durch Verschmelzen einer bestimmten Oxyanthrachinonsulfosäure entstehen kann.

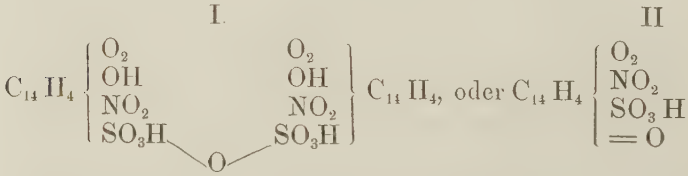
Die oben angeführten Thatsachen liefern einen weiteren und wie man wohl sagen kann, gegen jeden Einwand sicheren Beweis, dass die Nitrogruppe der α-Nitroanthrachinonsulfosäure (und daher auch die Oxy- resp. Amidogruppe in den entsprechenden Säuren) sich in der der Sulfogruppe benachbarten α-Stellung desselben Benzolkerns befindet, wie es die folgende gemeinschaftliche Constitutionsformel veranschaulichen mag:



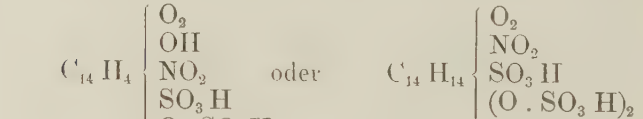
[1]) Journ. pr. Ch. N. F. Bd. 18, S. 180 ff.

Bevor ich nun zur Mittheilung meiner Versuchsresultate über die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die α-Nitroanthrachinonsulfosäure schreite, sei es mir erlaubt, auf die Untersuchungen der Herren Claus und Engelsing über diesen Gegenstand[1]) mit einigen Worten zurückzukommen.

Nach den genannten Forschern entstehen bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Nitroanthrachinonsulfosäure zwei Verbindungen: eine blauviolette, welche sie zunächst als Aetheroxynitroanthrachinonsulfosäure auffassten, die die Formel



besitzt, und eine rothe, welche sie als eine Aetherschwefelsäure der ersteren auffassen, von der Formel



Dass sie später nach dem Erscheinen der Arbeit von Liebermann und Hagen ihre Untersuchungen wieder aufgenommen und durch neue Analysen die Vermuthung

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XV, S. 1521.

von Liebermann, dass diese Verbindungen nicht Nitro- sondern Amidoderivate seien, bestätigt gefunden haben[1]), wurde in der Einleitung zu dieser Abhandlung bereits hervorgehoben.

Nach ihren letzten Untersuchungen „scheinen die „von ihnen untersuchten Präparate des blauvioletten Farb- „stoffs aus dem ersten, einfachen Anhydrid mit geringen „Spuren des zweiten (doppelten) zu bestehen."

Berechnet:

für $C_{14}H_{14}$ $\left\{\begin{matrix}O_2\\OH\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ $\diagdown O \diagup$ $\left\{\begin{matrix}O_2\\OH\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ $C_{14}H_4$: für $C_{14}H_4$ $\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\\SO_3H\\=O\end{matrix}\right.$

C	51,53	52,99
H	2,45	2,52
N	4,29	4,41

Gefunden:

	1.	2.	
C	51,60	51,79	pr. C.
H	2,72	2,71	-
N	4,70	-	-

Bei meinen Versuchen wurde die aschenfreie Nitroanthrachinonsulfosäure mit 15 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure im Kolben übergossen und vorsichtig erhitzt. Bei 190° C. löste sich das Gemisch mit rother Farbe auf. Bei 211° findet eine ziemlich heftige Reaktion statt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die tiefbraune Lösung mit ihrem zweifachen Volumen Wasser versetzt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich ein dunkler, schwer flockiger Niederschlag aus, der in Wasser mit fuchsinrother Farbe sehr leicht löslich ist und mit der Mutterlauge der angegebenen Concentration einen dunklen, schmutzig grünen, leicht filtrir-

[1]) Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, S. 902.

baren Brei bildet. Der gut abgesaugte Niederschlag wurde auf poröses Porzellan gebracht und, nachdem die noch daran haftende Schwefelsäure möglichst abgesaugt war, in Wasser gelöst, abgedampft und der erstarrte Rückstand wiederum auf Porzellan gebracht. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine freie Schwefelsäure im Rückstande nachgewiesen werden konnte[1]). Die Substanz besteht dann aus einem rothen Farbstoffe mit unbedeutend geringen Mengen eines violetten Körpers. Letzterer ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und kann dadurch von dem in Alkohol sehr leicht löslichen rothen Farbstoff getrennt werden.

Der rothe Farbstoff wurde aus alkoholischer Lösung durch Aether[2]) als braunes krystallinisches Pulver erhalten, das in trockenem Zustande eine grüne Farbe besitzt. Er löst sich, wie erwähnt, leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether mit tiefrother Farbe. In letzterem fluorescirt er und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder im Grün. In Alkalien löst er sich mit blauvioletter Farbe.

Seine Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel einer Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure stimmen:

1. 0,1884 g Substanz, mit chromsaurem Blei im Sauerstoff verbrannt, gaben 0,3494 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.
2. 0,2200 g Substanz gaben 0,4019 g CO_2 und 0,0644 g H_2O.
3. 0,3476 g Substanz gaben bei 768 mm Bar. und 17° C.-Temperatur ein Volumen von 12,5 ccm N.

[1]) Diese Art der Trennung der Schwefelsäure von dem Farbstoff musste bei der leichten Löslichkeit des letzteren sowie seiner Salze in Wasser, als die einfachste und sicherste betrachtet werden.

[2]) Um den Farbstoff zu fällen, muss die concentrirte alkoholische Lösung mit mindestens ihrem 4fachen Volumen Aether versetzt werden.

4. 0,2763 g Substanz gaben 0,1898 g $BaSO_4$ oder 0,0260 g S.

Berechnet: für $C_{14}H_4O_2\begin{cases}(OH)_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases}$			Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	
C_{14}	168	50,14	50,58	49,82	-	-	pr. C.
H_9	9	2,68	3,87	3,25	-	-	-
N	14	4,14	-	-	4,20	-	-
S	32	9,55	-	-	-	9,41	-
O_7	112	33,49	-	-	-	-	-
	335	100,00					

Auf diesem Wege gelangt man also durch Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf α-Nitroanthrachinonsulfosäure direkt zur Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure[1]). Die complicirten Aetherschwefelsäureverbindungen von Claus und Engelsing habe ich bei dieser Art des Arbeitens natürlich nicht beobachten können, da sie bei der wiederholten Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in der Wärme wohl zersetzt werden mussten. — Dass dieselben aber in der That entstehen, davon habe ich mich auf Veranlassung von Herrn Professor Claus durch folgenden Versuch überzeugt:

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit $BaCO_3$ neutralisirt und vom Baryumsulfat abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Eindampfen fortwährend $BaSO_4$ ab; diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass das Barytsalz der Claus'schen Aetherschwefelsäureverbindung der Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung sich in $BaSO_4$ und die Dioxyamidosulfosäure resp. deren Barytsalz zersetzt.

[1]) Claus und Engelsing haben diese Säure durch Kochen ihrer blauvioletten Verbindung mit Barytwasser und Zersetzen des entstandenen Barytsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhalten.

Die Anwesenheit der Amidogruppe in dieser Verbindung habe ich wenigstens qualitativ in folgender Art nachzuweisen gesucht. Der Farbstoff wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumnitrit in derselben Weise behandelt, wie die oben (unter A.) beschriebenen Farbstoffe. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die mit Wasser verdünnte Lösung mittels Baryumcarbonats von der Hauptmenge der Schwefelsäure befreit, die vom Baryumsulfat abfiltrirte hellgelbe Flüssigkeit mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und bis zur Trockniss eingedampft. Die röthlichviolette Salzmasse wurde mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus letzterem krystallisirt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols ein Salz in grossen, rosarothen Blättern aus. Dieses Salz ist stickstofffrei und enthält noch Schwefel. Es löst sich sehr leicht in Wasser mit schön rother Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und erstarrt nach dem Erkalten wieder zu den früheren Krystallen. An der Luft ist es leicht zerfliesslich. Die freie Säure habe ich vorläufig der äusserst leichten Löslichkeit ihrer Salze wegen nicht isoliren können. Höchst wahrscheinlich aber ist es eine Dioxyanthrachinonsulfosäure, was auch aus dem Verhalten des Salzes zu schmelzenden Alkalien hervorgehen dürfte. Schmilzt man nämlich das auf angegebene Weise erhaltene Salz mit Alkalien, so erhält man leicht eine schön blauviolette Schmelze, die nach dem Zersetzen mit Mineralsäure einen braungelben, in Wasser unlöslichen, flockigen Niederschlag liefert. Letzterer enthält keinen Schwefel und ist allen seinen Eigenschaften nach ein Oxyanthrachinon. Und zwar scheint er mit dem Isopurpurin identisch zu sein. Diese Beobachtung dürfte für die Ermittelung einer genaueren Constitution der Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure die geeignete Anleitung geben.

Tabellarische Uebersicht der Haupteigenschaften der oben beschriebenen, aus Nitroanthrachinonen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Farbstoffe.

Löslichkeit in	Aus 1,IV-Diorthonitroanthrachinon				Aus α-Nitroanthrachinonsulfosäure
	Farbstoff 1a $C_{28}H_{17}N_3O_9$	Farbstoff 1b $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$	Farbstoff 2a $C_{28}H_{18}N_4O_7$	Farbstoff 2b $C_{28}H_{17}N_3O_9$	Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure. $C_{14}H_4O_2(OH)_2\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases}$
Alkalien	leicht mit violetter Farbe	leicht mit blauer Farbe	unlöslich in kalten, schwer löslich in heissen mit blauer Farbe	unlöslich in kalten, löslich in heissen mit blauvioletter Farbe	leicht löslich mit blauvioletter Farbe
Wasser	fast unlöslich	fast unlöslich	unlöslich	fast unlöslich	sehr leicht löslich mit fuchsinrother Farbe
Alkohol	leicht mit tiefrother Farbe	ziemlich schwer mit rothvioletter Farbe	schwer mit blauer Farbe	leicht mit rother Farbe	leicht löslich mit derselben Farbe
Benzol und Aether	schwerer mit derselben Farbe	leichter mit derselben Farbe	leichter mit derselben Farbe	leicht mit derselben Farbe	schwer löslich
Vitriolöl	leicht mit rother Farbe	leicht mit blauvioletter Farbe	leicht mit grünlich gelber Farbe	leicht mit gelbrother Farbe	leicht mit braunrother Farbe
Farbe des Dampfes.	rothbraun.	rothviolett.	blau, fast dem Indigodampfe gleichend.	roth.	—
Liefert bei der Nitrosirung	m-Benzdioxyanthrachinon und ein unbekanntes Dioxyanthrachinon.	Ausschliesslich das unbekannte Dioxyanthrachinon.	Anthrarufin.	Chrysazin*).	eine Dioxyanthrachinonsulfosäure*), die mit schmelzenden Alkalien in Isopurpurin*) übergeht.

*) Die mit einem Sternchen versehenen Substanzen sind noch nicht analysirt worden.

Die vorliegenden Untersuchungen sind während des Sommersemesters 1883 und des Wintersemesters 1883/84 im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden.

Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Liebermann für die wohlwollende und anregende Unterstützung, welche mir derselbe durch Rath und That bei meinen Studien im reichsten Masse hat zu Theil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin im Januar 1885.

Isaac Lifschütz.